

(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN OCCLUSION ELECTRODE

(11) 61-285658 (A) (43) 16.12.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-127408 (22) 12.6.1985
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 (72) NOBUYUKI YANAGIHARA(3)
 (51) Int. Cl'. H01M4/26,H01M4/38

PURPOSE: To improve the discharge characteristic while to prevent deterioration of performance due to micro shortcircuit phenomena thus to lengthen the cycle life by constituting with process for crushing hydrogen occlusion alloy after thermal processing, process for surface treating with alkali aqueous solution and process for pressure integrating the alloy powder at least applied with water washing and drying with an electrode support together with binding agent.

CONSTITUTION: Process for thermally treating hydrogen occlusion alloy which will reversibly occlude/discharge hydrogen under the temperature in the range of 950~1,250°C then crushing finely and process for surface treating the crushed alloy powder with alkali aqueous solution are provided. While process for pressure integrating the alloy powder at least applied with water washing and drying together with binding agent (macromolecular compound) through an electrode support (foam metal, punching metal, expanded metal, etc.) is provided. Hydrogen occlusion alloy composed of 30~34wt% or rare earth metal (more than one kind of La, Ce, Nd, Sm, Pr, etc.), 40~60wt% of Ni and 6~30wt% of other metal is effective.

(54) CADMIUM NEGATIVE PLATE

(11) 61-285659 (A) (43) 16.12.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-129021 (22) 13.6.1985
 (71) YUASA BATTERY CO LTD (72) SEIJI YOSHIDA
 (51) Int. Cl'. H01M4/44,H01M4/62

PURPOSE: To uniform the filling quantity of active material thus to improve the productionability by employing such active material where thin film layer organic macromolecules such as MC, PVA, polyacryl amid, etc. is formed in material powder of cadmium oxide or mainly composed of cadmium oxide.

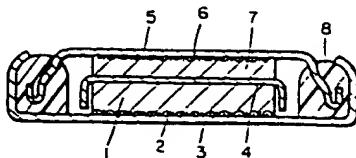
CONSTITUTION: Thin film of macromolecules is formed on the surface of cadmium oxide particles where protection colloidal performance is provided to said thin film thus to prevent cohesion of cadmium oxide. For example, cadmium oxide is mixed into ethyl alcohol solution dissolved with PVA then agitated for several hours to evaporate alcohol component thus to form thin film of PVA onto the surface of cadmium oxide particles. Nickel powder and ethylene glycol are added into said material then agitated for 1hr to produce active material paste. Then it is mixed with nickel fiber sintered material and filled through continuous paste unit, preliminary dried, adjusted of thickness and dried.

(54) MANUFACTURE OF MANGANESE DIOXIDE-LITHIUM CELL

(11) 61-285660 (A) (43) 16.12.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-128943 (22) 12.6.1985
 (71) HITACHI MAXELL LTD (72) MASAMI TAKEMORI
 (51) Int. Cl'. H01M4/50

PURPOSE: To obtain a manganese dioxide-lithium cell having good stock performance by reducing manganese dioxide under powder condition while immersing into mixed solution of ethanol and water thereby preventing voltage rise during storage.

CONSTITUTION: Thermally treated manganese dioxide powder is immersed into mixture solution of ethyl alcohol and water while agitating then washed with water and dried. Positive electrode black mix mixed with manganese dioxide, phosphoric graphite and polytetra fluoro-ethylene is pressure molded while arranging stainless steel mesh to produce a molded positive electrode agent arranged at one side with stainless steel mesh. Negative electrode current collector or stainless steel mesh is spot welded to the inner face while a lithium board is pressure applied to the stainless steel mesh portion of negative electrode can fitted with a circular gasket at the circumferential folding section to form a negative electrode. A separator is mounted on the negative electrode and the electrolyte is injected to be held to the separator then molded positive electrode black mix is mounted on the separator and a positive electrode can is applied to fasten the open end portion inwardly thus to assemble a cell.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-285658

⑬ Int.Cl.⁴H 01 M 4/26
4/38

識別記号

厅内整理番号

F-2117-5H
2117-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月16日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水素吸蔵電極の製造方法

⑯ 特 願 昭60-127408

⑰ 出 願 昭60(1985)6月12日

| | | | |
|-------|------------|---------------|-------------|
| ⑱ 発明者 | 柳原伸行 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発明者 | 川野博志 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑳ 発明者 | 生駒宗久 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ㉑ 発明者 | 新谷明美 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ㉒ 出願人 | 松下電器産業株式会社 | 門真市大字門真1006番地 | |
| ㉓ 代理人 | 弁理士 中尾敏男 | 外1名 | |

明細書

1、発明の名称

水素吸蔵電極の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を950～1250℃の温度で熱処理した後この合金を細かく粉碎する工程と、粉碎した合金粉末をアルカリ水溶液で表面処理する工程と、その後少なくとも水洗と乾燥を施した合金粉末を接着剤と共に電極支持体に加圧一体化する工程とからなることを特徴とする水素吸蔵電極の製造方法。

(2) 水素吸蔵合金は、希土類金属(La, Ce, Nd, Sm, Pr,などの一種以上)が30～34重量%、Niが40～60重量%、その他の金属が6～30重量%の組成からなり、この合金を不活性ガス中、または真空中で熱処理した後、高温のアルカリ水溶液で表面処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵電極の製造方法。

(3) 水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を950～1250℃の温度で熱処理した後この

合金を細かく粉碎する工程と、粉碎した合金粉末を接着剤と共に電極支持体に加圧一体化して電極基板とする工程と、一体化した電極基板をアルカリ水溶液で含浸処理する工程と、その後、少なくとも水洗と乾燥を施す工程とからなることを特徴とする水素吸蔵電極の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は負極材料として水素を可逆的に吸蔵・放出する合金を用いた水素吸蔵電極の製造方法に関するもので、さらに詳しくは、無公害で高エネルギー密度のアルカリ蓄電池を提供するものである。

従来の技術

従来の鉛-酸化鉛蓄電池、ニッケルーカドミウム蓄電池などの電池は酸化物電極を持つために、重量または容積の単位当たりのエネルギー密度が比較的低い。そこで、エネルギー貯蔵容量の向上を図るために、負極として可逆的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金を用い、吸蔵した水素を活物

質とする電極が提案されている。たとえば特開昭51-13934号公報には水素吸蔵合金として、 LaNi_5 , LaCo_5 などが示されている。さらには、 La の部分に他の金属、 Ni, Co の部分にも他の金属で置換された多元系合金も数多く提案されているが、これを電池として用いた場合には高温における放電特性、サイクル寿命などに多くの改善すべき課題を持っている。

発明が解決しようとする問題点

上記合金において、 La の部分に他の金属を置換したり、または、 Ni, Co の部分に他の金属で置換したりする多元元素合金は溶解時の条件によっては、合金の内部に歪を作ったり、均質性に優れた合金相になりにくい場合もある。この事は水素解離圧力の平坦性にも現われ、水素を解離する時の圧力傾斜が大きくなる。この現象は電池の電極とした場合、放電性能の電圧平坦性にも影響を及ぼし、放電性能が悪くなる問題点を有する。また、前記の多元系合金を用いて電極を構成すると不均質な部分の金属が電池の充・放電のくりかえ

介して加圧一体化する工程とからなる水素吸蔵電極の製造方法を提供するものである。

さらに本発明では前記の高温熱処理を施した水素吸蔵合金を細かく粉砕した後、接着剤と共に電極支持体を介して加圧一体化する工程と、一体化した電極基板をアルカリ水溶液で含浸（浸漬）処理する工程を有し、その後、少なくとも水洗と乾燥を行なう工程とからなることを特徴とする水素吸蔵電極の製造方法である。

作用

前記の LaNi_5 , LaCo_5 は AB_5 型の曲型的な金属間化合物構造をとる。しかし、 $\text{La}, \text{Ni}, \text{Co}$ を他の金属に置換した、いわゆる多元系合金を形成する場合、その合金の溶解時において不均質な部分も含有し、水素解離圧力の一定した曲線を示さなく、やや大きい傾斜を持って推移する。この水素解離圧力の傾斜が電極性能（放電電位の安定性）にもかかわって来る。と同時にこの不均質（歪）な部分が電解液中に溶出しやすいなどの問題点も発生する。

しによってアルカリ水溶液（電解液）中に溶解したり、また溶解した金属が析出したりする。この溶解・析出の繰り返しによって、金属がセバレータを通して正極と負極間で微少短絡を発生し、電池特性を著しく低下させる。本発明はこの不均質な部分を完全に除き、放電特性の向上と微小短絡現象による性能低下を防止し、サイクル寿命の長い水素吸蔵電極を製造することにある。この様に上記問題点を高温度とアルカリ処理工程とを併用することにより、両方の相乗効果を發揮させることを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を950～1250℃の温度範囲で熱処理した後、この合金を細かく粉砕する工程と、前記粉砕した合金粉末をアルカリ水溶液で表面処理（浸漬・洗浄）する工程とを有し、さらにその後少なくとも水洗と乾燥を施した合金粉末を接着剤（高分子化合物）と共に電極支持体（発泡状金属、ベンチングメタル、エキスパンドメタルなど）を

この金属の溶解・析出はサイクル寿命にも大きな影響を与え、品質の優れたアルカリ蓄電池を製造する上で問題となる。高温状態ではその度合はさらに大きくなり、実用的な観点からも改善が必要である。

ここで、高温熱処理を行なう工程で、溶解時の均質性を向上させ、合金内部の歪や不均質部分を大幅に減少させる。さらにはアルカリ処理を施すことによって、合金粉末表面での溶解しやすい金属を前以て除去しておくことと、合金表面をOH基等で修飾しておく事によって、電解液中への溶解が著しく減少することになる。これら両者の相乗作用によって、放電性能が優れ、しかも高温時ににおけるサイクル寿命の長い水素吸蔵電極を負極とするアルカリ蓄電池を製造することができる。

実施例 1

市販のMm（ミッシュメタル、 $\text{La}:80, \text{Ce}:25, \text{Nd}:7, \text{Pr}$ その他:8）、 Ni （純度9.9%以上）、 Co （純度9.9%以上）の各試料を一定の組成比に秤量し、水冷銅のつば内に入れ、ア-

ク溶解炉によって加熱溶解させ、 $MnNi_{3.5}Co_{1.5}$ 合金を製造した。ついで、この合金をアルゴン雰囲気中において温度1000°C, 20時間高温熱処理を行なった。この合金試料を粉碎し、ポリビニルアルコールの様な接着剤と共に発泡メタル内に加圧充てんした後乾燥した電極をAとした。

前記粉碎した合金試料(高温熱処理済)を45°Cの温度の30%KOH水溶液中に24時間浸漬した後取り出し、水洗と乾燥を行ない、同様に接着剤と共に発泡メタル内に加圧充てんし水素吸蔵電極Bとした。

比較のため従来方法として、何の処理も行なかない水素吸蔵電極をCとした。

これらA, B, Cの負極と正極として公知の方法で作った酸化ニッケル電極を用い、セパレータを介して円筒型(単2サイズ)のアルカリ蓄電池を構成した。充電電流を0.1C(10時間率)放電電流を0.2C(5時間率)とし、充電電気量は正極容量に対して130% (過充電)とし、放電終止電圧は1.0Vとした。負極容量は正極容量

の1.3倍とし、正極容量は2Ahで正極律則で試験を行なった。電池サイクル寿命試験の温度は45°Cで行ない、20°Cにて容量測定を行なった。初期の放電特性は5サイクル目とし、放電電位を比較した。サイクル寿命は10サイクル毎に放電容量を測定した。

第1図に初期(5サイクル目)の放電性能を示す。Cは放電中期かつ末期にかけて放電電圧が他のA, Bと比較して低い。本発明のA, Bは剖電末期においても放電電圧が高い。また、Aよりはわずかであるが、Bの方が優れている。Cより、A, Bが優れている理由として、水素解離圧力がCよりはA, Bの方が平坦性がよく、水素解離末期においても水素解離圧力が高いことに起因している。この点に、まず熱処理の効果が現われている。

第2図は45°Cにおけるサイクル寿命を示したものである。Cの容量は50サイクルで初期容量の50%まで低下している。これは明らかに電池内の微少短絡現象による容量低下であって、充

電電圧の挙動からもわかる。

また、A電極の場合はCよりは1.5倍程向上しているがやはり、同様な傾向が見られた。しかし、B電極については、100サイクルに達しても容量低下は殆んど見られない。B, Cはいずれも高温において金属の溶解、析出現象による短絡現象により、充電が十分出来ていない。

また、一定時間放置すると容量低下がAと比べて大きいことからも理解出来る。この点からA電極は自己放電の観点からも優れた特性を持っている。またアルカリ処理だけの電極では放電電圧がC電極と同様に低いために両者の処理があつてはじめて実用上重要な特性を満足する事になり、より一層の長寿命化が図れる。

実施例 2

実施例1と同じ合金材料を用い、この合金を真空中(10^{-3} Torr)で1000°Cの温度で7時間熱処理した。この熱処理した合金を細かく粉碎し、ポリビニルアルコールの様な接着剤と共に発泡メタル内に加圧充てんした後、50°Cの温度の30%

KOH水溶液中に24時間浸漬した後、取り出し、水洗(または温水洗)と乾燥を行なって水素吸蔵電極とした。この水素吸蔵電極を負極として実施例1と同じ電池を構成し、同じ充・放電試験を行なった所、放電特性はA, Bと大差なく、サイクル寿命も100サイクルを経過してもBと同程、殆んど劣化は見られない。従ってアルカリ処理は粉末状態ばかりでなく、電極基板を構成した後でも相乗効果があり、製造工程の簡易化を考えて、適宜選択することができる。また、アルカリ液に浸漬中に電極基板を充・放電をくりかえして水素化して電池に組むことも可能でその場合にも同様な効果が期待できる。

次に熱処理温度の範囲について、第3図のLa(希土類)とNiとの状態図を用いて説明する。

温度950°C以下では融点が $LaNi_3 \sim LaNi_2$ の合金相に相当し、 $LaNi_5$ の融点が1325°Cであるので、この合金系に類似するAB₅型の合金において金属間の拡散が十分に行なわれなくて均質化が進みにくく、熱処理効果も少ない。一方、

1250°C以上では LaNi_5 のNiリッチ側に移行すると融点は1246°Cまで下がるので、 LaNi_5 に類似する合金系において好ましくない。また蒸気圧の高い金属を加えると合金の組成づれ等の問題もあり熱処理温度は950~1250°Cが適切な条件である。とくに、希土類金属とNiを主体とする水素吸蔵合金の熱処理温度は950°C~1150°Cが最適である。一方、TiとNiを主体とする水素吸蔵合金の熱処理温度は1050°C~1250°Cが最適である。この様に合金の種類によっても熱処理条件は異なるが、本発明の一部に含有される熱処理条件としては950°C~1250°Cが適切な温度範囲と云う事になる。

希土類金属(La, Ce, Nd, Sm, Pr 他の1種以上)1原子に対して水素平衡圧力の関係から算出して、水素吸蔵電極に用いた場合、希土類金属が30~34重量%とNiが40~60重量%、残部の他金属Mが6~30重量%からなる組成が熱処理、アルカリ処理において効果的に働く。

Mの量が6重量%以下になると合金自体の耐久

従来の水素吸蔵電極を用いた電池のサイクル寿命特性を比較した図、第3図はLaとNiとの合金の状態図である。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

性が乏しくなりサイクル寿命が短くなる。逆にMの量が30重量%以上になると水素吸蔵量が減少し、放電容量が小さくなるので、熱処理しアルカリ処理の相乗効果が發揮しにくくなる。一方、Niの量が60重量%以上になると合金自体の耐久性がなくなりサイクル寿命が短くなる。逆にNiの量が40重量%以下になると水素吸蔵量が減少し、放電容量が小さくなるので、熱処理とアルカリ処理の相乗効果が出にくい。この様に合金組成によっても熱処理効果、アルカリ処理効果が異なるので、上記組成範囲がこの効果を発揮する最適条件である。

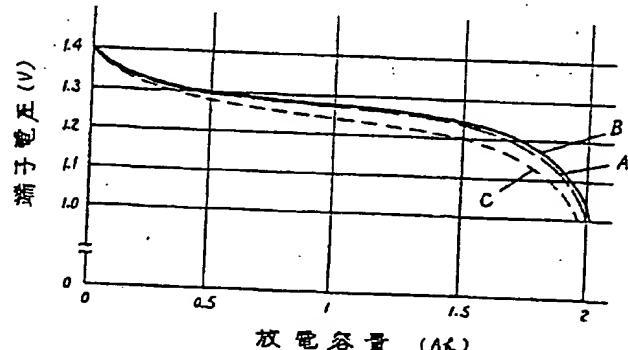
発明の効果

以上の様に本発明によれば、高温時のサイクル寿命が長く、放電性能とくに放電電圧が高く、自己放電にも優れた効果を発揮するなど実用性の高い水素吸蔵電極の製造方法を提供するものである。

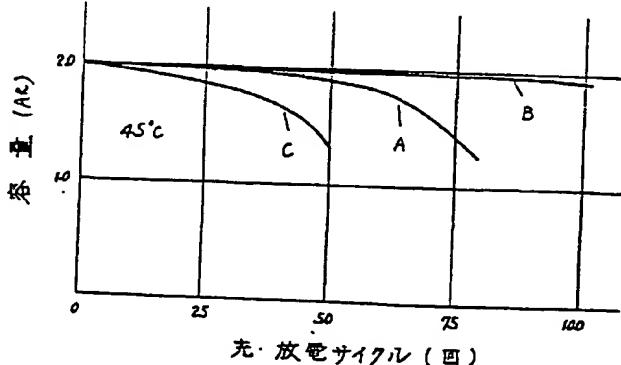
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明と従来の水素吸蔵電極を用いた電池の放電特性を比較した図、第2図は本発明と

第1図



第2図



第 3 図

